

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年 6月 7日
Date of Application:

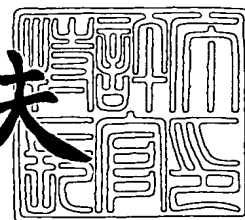
出願番号 特願2001-171851
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2001-171851]

出願人 三菱化学株式会社
Applicant(s):

2003年10月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3083541

【書類名】 特許願

【整理番号】 J07087

【提出日】 平成13年 6月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 関 敬一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 齋藤 宏之

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103997

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 035035

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

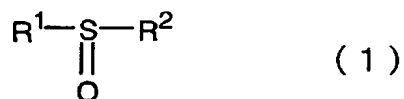
【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極、及び電解質を有する電池要素と、前記電池要素を収納する形状可変性ケースとを有するリチウム二次電池において、硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有させることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記硫黄化合物が下記一般式 (1) で表される請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【化 1】



(上記一般式 (1) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 $\text{O}-\text{X}^1$ 、 $\text{O}-\text{X}^2$ 及び $\text{O}-\text{X}^3$ からなる群のいずれか一つを表す。ここで、 R^1 と R^2 とは互いに連結して、硫黄原子を含有する 5 又は 6 員環を形成していてもよい。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ、

X^1 : 炭素数 1 ~ 9 の鎖状又は環状の飽和炭化水素基

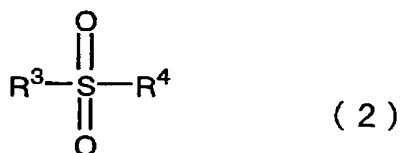
X^2 : 炭素数 1 ~ 9 の鎖状又は環状の不飽和炭化水素基

X^3 : 炭素数 6 ~ 9 の芳香族炭化水素基

を表す。)

【請求項 3】 前記硫黄化合物が下記一般式 (2) で表される請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【化 2】



(上記一般式 (2) において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、 X^4 、 X^5 、 X^6 、

O—X⁴、O—X⁵及びO—X⁶からなる群のいずれか一つを表す。ここで、R³とR⁴とは互いに連結して、硫黄原子を含有する5又は6員環を形成していてもよい。但し、X⁴、X⁵、X⁶はそれぞれ、

X⁴: 炭素数1～9の鎖状又は環状の飽和炭化水素基

X⁵: 炭素数1～9の鎖状又は環状の不飽和炭化水素基

X⁶: 炭素数6～9の芳香族炭化水素基

を表す。)

【請求項4】 前記硫黄化合物が、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、ジフェニルサルファイト、エチレンサルファイト、ビニレンサルファイト、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジフェニルスルホン、ジベンジルスルホン、スルホラン、メチルスルホラン、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、プロパンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチルメチル、硫酸メチルフェニル、エチレングリコール硫酸エステル、及び1,3-プロパンジオール硫酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1つである請求項1乃至3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記硫黄化合物が電解質に含有される請求項1乃至4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記電解質が、溶質、非水系溶媒及びポリマーを少なくとも含有する請求項1乃至5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記ポリマーが架橋性ポリマーである請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記架橋性ポリマーがアクリル系高分子よりなる請求項7に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記形状可変性ケースが、ガスバリア層の両面に樹脂層を設けるなるラミネートフィルムからなるものである請求項1乃至8のいずれかに記載の

リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関し、詳しくは、形状可変性を有するケースを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

正極、負極、及び電解質を有する電池要素をケース内に密封してなるリチウム二次電池は公知である。

最も一般的なりチウム二次電池は、ケースとしてSUS（ステンレス）等の金属からなる剛性を有する金属缶を使用する。

【0003】

近年、このような金属缶を用いたリチウム二次電池に代えて、ガスバリア層の両面に樹脂層が設けられたラミネートフィルムのような、形状可変性を有する外装材をケースに使用したりチウム二次電池が実用化されている。このようなりチウム二次電池においては、外装材の軽量化、薄型化が可能となるので、電池のさらなる小型化・軽量化、さらには体積エネルギー密度や重量エネルギー密度の向上が可能となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような形状可変性を有するケースを用いたリチウム二次電池は、金属缶をケースに用いたリチウム二次電池と比較して、ケースの強度が弱いために、リチウム二次電池の安全性に問題を有することとなる。

すなわち、形状可変性ケースを用いたリチウム二次電池は、金属缶をケースに用いたリチウム二次電池と異なり、ケースの剛性が不足するため、高温下で保存されることによってケースが膨らむこととなる。このケースの膨らみは、ケースを破裂させる危険を生じる可能性を生む。また、リチウム二次電池が収納される電子機器は、近年ますます小型化されているために、電池の収納スペースをでき

る限り小さくしたいという要請があるので、このような観点からも前記ケースの膨らみを抑制することは極めて重要である。

【0005】

実際に、リチウム二次電池が電源として用いられる携帯電話等は、猛暑の車中に放置されるような場合がある。この場合、リチウム二次電池は、60～100℃の高温環境下にさらされることとなる。このような事情からも、上記高温下に保存された場合のケースの膨れを抑制することは、形状可変性ケースを有するリチウム二次電池にとって、とりわけ解決しなければならない技術的課題なのである。

【0006】

本発明は上記問題点に鑑みなされたものである。本発明の目的は、形状可変性を有するケースを用いた場合に問題となる高温保存時のケースの膨れを抑制し、リチウム二次電池の安全性を向上させることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等らは、上記実情に鑑みて、形状可変性を有するケースを用いたリチウム二次電池の特有の問題点である高温保存時のケースの膨れの抑制することについて鋭意検討した結果、硫黄と酸素との二重結合を1つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有させることにより、上記問題点を解決できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明の要旨は、正極、負極、及び電解質を有する電池要素と、前記電池要素を収納する形状可変性ケースとを有するリチウム二次電池において、硫黄と酸素との二重結合を1つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有させるリチウム二次電池に存する。

【0008】

尚、特開平8-241731号公報には、高温下での充放電サイクル特性を改良すべく、電解液の溶媒に環状カーボネートと非環状スルホンとを含有する有機電解液二次電池が開示されているが、実施例はコイン型（金属缶）電池を用いており、形状可変性ケースを用いた場合の高温保存時のケースの膨れの抑制という

本発明の構成や課題については記載も示唆もされていない。

【0 0 0 9】

また、特開平 8 - 2 4 1 7 3 2 号公報には、充放電サイクル特性を改良すべく、電解液の溶媒にジオキシドチオフェンと非環状スルホンとを含有する有機電解液二次電池が開示されているが、実施例はコイン型（金属缶）電池を用いており、形状可変性ケースを用いた場合の高温保存時のケース膨れの抑制という本発明の構成や課題については記載も示唆もされていない。

【0 0 1 0】

また、特開平 8 - 3 2 1 3 1 2 号公報には、自己放電を抑制し、優れた保存特性を有する非水電解液電池を提供すべく、非水電解液にトリエチレンアミン等の添加剤を含有させる技術が開示されているが、実施例は扁平型（コイン型）電池を用いており、形状可変性ケースを用いた場合の高温保存時のケースの膨れの抑制という本発明の構成や課題については記載も示唆もされていない。

【0 0 1 1】

また、特開 2 0 0 0 - 1 3 3 3 0 5 号公報には、電池の充放電サイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供すべく、非水電解液に特定のスルホン誘導体を含有する技術が開示されているが、実施例はコイン型（金属缶）電池を用いており、形状可変性ケースを用いた場合の高温保存時のケースの膨の抑制という本発明の構成や課題については記載も示唆もされていない。

【0 0 1 2】

また、特許第 2 7 3 4 9 7 8 号公報には、高温での電池の保存特性を改良すべく、非水電解液の溶媒に所定の対称非環状スルホンを含有させた非水電解液電池が開示されているが、実施例はコイン型（ステンレス製）電池を用いており、形状可変性ケースを用いた場合の高温保存時のケースの膨れの抑制という本発明の構成や課題については記載も示唆もされていない。

【0 0 1 3】

また、特許第 2 7 6 6 0 1 8 号公報には、リチウム又はリチウム合金から成る負極を有する非水電解液電池における保存特性や充放電特性やサイクル特性を改

良すべく、非水電解液の有機溶媒に少なくとも環状炭酸エステルとラクトンと S-O 結合を有する溶媒とを含有する非水系電解液電池が開示されているが、実施例はステンレス製のコイン型電池を用いており、形状可変性ケースを用いた場合の高温保存時のケースの膨れの抑制という本発明の構成や課題については記載も示唆もされていない。

【0014】

さらに、特許第 2804591 号公報には、リチウム又はリチウム合金から成る負極を有する非水電解液電池における保存特性を改良すべく、非水電解液の有機溶媒に、少なくとも 2 種類の環状炭酸エステルと、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルサルファイト及び 3-メチル-2-オキサゾリドンからなる群より選択された少なくとも 1 種の高沸点溶媒とからなる非水系電解液電池が開示されている。しかし、実施例は扁平型（コイン型）電池を用いており、形状可変性ケースを用いた場合の高温保存時のケースの膨れの抑制という本発明の構成や課題については記載も示唆もされていない。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下本発明のリチウム二次電池について詳細に説明する。

本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、及び電解質を有する電池要素と、前記電池要素を収納する形状可変性ケースとを有するが、さらに、硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物を前記電池要素に含有させるものである。

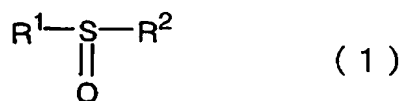
【0016】

ここで、硫黄原子と酸素原子の二重結合を 1 つ有する硫黄化合物よりも、複数有する硫黄化合物の方が、ケースの膨れをより有効に防止する点で好ましい。また、酸素原子と二重結合を形成している硫黄原子にさらに単結合で酸素原子が結合した硫黄化合物も、ケースの膨れをより有効に防止する点で好ましい。

前記硫黄化合物は、下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

【0017】

【化3】



【0018】

上記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 $\text{O}-\text{X}^1$ 、 $\text{O}-\text{X}^2$ 及び $\text{O}-\text{X}^3$ からなる群のいずれか一つを表す。ここで、 R^1 と R^2 とは互いに連結して、硫黄原子を含有する5又は6員環を形成していてもよい。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ、

X^1 : 炭素数1～9の鎖状又は環状の飽和炭化水素基

X^2 : 炭素数1～9の鎖状又は環状の不飽和炭化水素基

X^3 : 炭素数6～9の芳香族炭化水素基

を表す。 R^1 、 R^2 を、 X^1 、 X^2 、 X^3 のそれぞれに酸素が結合した官能基、すなわち、 $\text{O}-\text{X}^1$ 、 $\text{O}-\text{X}^2$ 、 $\text{O}-\text{X}^3$ のいずれかとする事で、前記したようにケースの膨れを有効に防止することができる。

【0019】

X^1 としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*t*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。これらのうちで、本発明の効果がより発揮される点から好ましいのは、メチル基、エチル基である。

X^2 としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブチニル基、ペンチニル基などを挙げることができる。これらのうちで、本発明の効果がより発揮される点から好ましいのは、ビニル基である。

【0020】

X^3 としては、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。これらのうちで、本発明の効果がより発揮される点から好ましいのは、フェニル基である。

尚、 R^1 及び R^2 の炭素数の合計が2～7個であることがより好ましい。硫黄原子と結合している置換基の立体障害が小さい方が、ケースの膨れをより有効に防

止しやすくなるためである。

【0021】

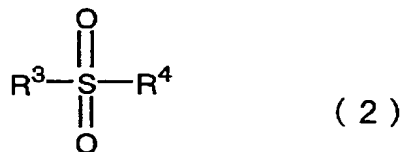
また、 R^1 と R^2 とは互いに連結して、硫黄原子を含有する5又は6員環を形成していてもよい。このようなものとして、例えば、2価の遊離基である1,4-ブチレン基、1,5-ペンチレン基、 $-O-(CH_2)_n-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ などを挙げることができる(n 、 m は、それぞれ2~4の整数)。これらのうちで、本発明の効果がより発揮される点から好ましいのは、硫黄原子と結合する酸素原子が多く、立体障害の小さな $-O-(CH_2)_3-$ 、 $-O-(CH_2)_2-O-$ である。

【0022】

また、前記硫黄化合物は、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【0023】

【化4】



【0024】

上記一般式(2)において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、 X^4 、 X^5 、 X^6 、 $O-X^4$ 、 $O-X^5$ 及び $O-X^6$ からなる群のいずれか一つを表す。ここで、 R^3 と R^4 とは互いに連結して、硫黄原子を含有する5又は6員環を形成していてもよい。但し、 X^4 、 X^5 、 X^6 はそれぞれ、

X^4 : 炭素数1~9の鎖状又は環状の飽和炭化水素基

X^5 : 炭素数1~9の鎖状又は環状の不飽和炭化水素基

X^6 : 炭素数6~9の芳香族炭化水素基

を表す。 R^3 、 R^4 を、 X^4 、 X^5 、 X^6 のそれぞれに酸素が結合した官能基、すなわち、 $O-X^4$ 、 $O-X^5$ 、 $O-X^6$ のいずれかとする事で、前記したようにケースの膨れをより有効に防止することができる。

【0025】

X⁴、X⁵、X⁶としては、前記一般式(1)で説明したX¹、X²、X³のそれぞれと同様のものを用いることができる。また、R³とR⁴との合計炭素数の好ましい範囲も、R¹とR²との合計炭素数の好ましい範囲と同様である。さらにR³とR⁴とが互いに結合して環を形成する場合も、R¹とR²とが互いに結合して環を形成する場合と同様のものを用いることができる。

【0026】

本発明における前記硫黄化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、メタンスルフィン酸メチル、エタンスルフィン酸エチル、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイト、ジフェニルサルファイト、エチレンサルファイト、及びビニレンサルファイト、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジフェニルスルホン、ジベンジルスルホン、スルホラン、メチルスルホラン、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、プロパンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸エチルメチル、硫酸メチルフェニル、エチレングリコール硫酸エステル、1, 3-プロパンジオール硫酸エステル、及び1, 4-ブタンジオール硫酸エステル等を挙げることができる。これらの中で好ましいのは、サルファイト化合物、ジメチルスルホン、メタンスルホン酸メチル、エチレングリコール硫酸エステルであり、特に好ましいのは、ジメチルサルファイト、エチレングリコール硫酸エステルである。これら化合物を選択することによって、本発明の効果が顕著に発揮される。

【0027】

前記硫黄化合物は、電池要素のどの部分に含有させてもよいが、正極活物質表面に存在させるのがケースの膨れ防止の点で好ましいことから、正極中又は電解質中に含有させることが好ましく、電解質中に含有させることが特に好ましい。正極又は電解質中に含有させることにより、高温保存時のケースの膨れを効果的に抑制することができる。

前記硫黄化合物を電解質中に含有させる場合、電解質中に含有される（後述の）電解液 100 重量部に対して、通常 0.1 重量部以上含有させるが、0.5 重量部以上含有させることが好ましく、1 重量部以上含有させることが特に好ましく、5 重量部以上含有させることが最も好ましい。また電解液 100 重量部に対して、通常 15 重量部以下含有させるが、10 重量部以下含有させることが好ましい。添加量がこの範囲より少ないと高温保存時のケースの膨れ防止が不十分となる場合があり、添加量がこの範囲より多いと電解液の電導度が低下して電池の内部抵抗が高くなる場合がある。

【0028】

本発明のリチウム二次電池に用いられる電解質は、通常、溶質、非水系溶媒を含有する（本明細書においては、溶質及び非水系溶媒を合わせて電解液、又は非水電解液と呼ぶ場合がある）が、好ましいのは、電解質が、溶質、非水系溶媒及びポリマーを含有することである。ポリマーを含有させることで、電解質が非流動化して保液性が向上し液漏れを防止することができるようになるため、高温保存時の安全性が一層改善される。

【0029】

溶質としては、従来公知のリチウム塩のいずれもが使用できる。例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiSCN 等が挙げられ、これらのうち少なくとも 1 種以上のものを用いることができる。これらのうちでは、本発明の効果が顕著となる点から、 LiClO_4 、 LiPF_6 が特に好ましい。これら溶質の非水電解液に対する含有量は、通常 0.5～2.5 mol/l である。

【0030】

非水系溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のフラン類、ジメトキシエタン等のグライム類、 γ -ブチラクトン等のラクトン類、アセトニトリル等

のニトリル類等の1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、環状カーボネート類、非環状カーボネート類及びラクトン類から選ばれた1種又は2種以上の混合溶液が好ましい。

【0031】

高温保存時のケースの膨れをより有効に抑制する点から、本発明においては、非水系溶媒に高沸点溶媒を含有させることがより好ましい。高沸点溶媒としては、通常、沸点が150℃～300℃の範囲にある溶媒をいうが、好ましくは、沸点が180℃～270℃、より好ましくは、沸点が200℃～250℃の範囲にある溶媒である。上記範囲の沸点を有する溶媒を使用することで、電池の高温保存時の安全性をより確実にすることができる。このような溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（沸点243℃）、プロピレンカーボネート（沸点240℃）及びγ-ブチロラクトン（沸点204℃）等を挙げることができる。これら高沸点溶媒を単独で使用してもよく、複数を併用してもよいし、さらには、低沸点溶媒（本発明においては、沸点が150℃以下のものをいう。）と併用して用いても良い。尚、「沸点がX℃」とは、圧力1atmのもとで室温からX℃まで加熱しても蒸気圧が1atmを越えないことを意味する。

【0032】

尚、非水電解液は、上記溶質、非水系溶媒の他に、安全性や電池特性（例えばサイクル特性）を確保するための添加剤をさらに含有してもよい。

電解質に含有されるポリマーとしては、電解質の保液性をある程度確保できるもので有れば特に制限はなく、例えば、ポリメタクリル酸メチルのようなアクリル系高分子や、アルキレンオキシドユニットを有するアルキレンオキシド系高分子、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体のようなフッ素系高分子等を挙げることができる。これらポリマーのうち電解質の保液性を十分に確保する観点から、鎖状に結合した原子からなる分子のうちの任意の2原子間に橋をかけるように形成された結合（架橋結合）を有する高分子を用いることが好ましい（本明細書においては、これを「架橋性ポリマー」という）。

【0033】

架橋性ポリマーの基本骨格となる材料としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミドなどの重縮合によって生成させるもの、ポリウレタン、ポリウレアなどのように重付加によって生成されるもの、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系高分子やポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどのポリビニル系高分子などの付加重合で生成されるもの等を挙げることができる。

【0034】

本発明においては、スパーサ（詳細は後述）に含浸させてから重合させるのが好ましいことから、重合の制御が容易で重合時に副生成物が発生しない付加重合により生成される高分子を使用することが望ましい。このようなポリマーとしては、アクリル系高分子を挙げることができる。アクリル系高分子は、電池容量やレート特性、機械的強度等の電池特性上からも好ましい材料である。

【0035】

アクリル系高分子としては、アクリロイル基を有するモノマーを重合することにより得られる高分子が特に好ましい。アクリロイル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリルアミド、2-エトキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールアルキルエーテルアクリレート、2-シアノエチルアクリレートなどモノアクリレート類；1, 2-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートなどのアルカンジオールジアクリレート類；エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレートなどのポリエチレングリコールジアクリレート類；プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレートなどのポリプロピレングリコールジアクリレート類；ビスフェノールFエトキシレートジアクリレート、ビスフェノールFエトキ

シレートジメタアクリレート、ビスフェノールAエトキシシレートジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシシレートトリアクリレート、イソシアヌル酸エトキシシレートトリアクリレート、グリセロールエトキシシレートトリアクリレート、グリセロールプロポキシシレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシシレートテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンエトキシシレートテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールエトキシシレートヘキサアクリレート等を挙げることができる。

【0036】

これらの中でも、リチウムイオンの導電性の観点からエチレングリコールユニットを有するポリアクリレート系高分子が特に好ましい。

本発明においては、アクリル系高分子として上記のモノマー成分と他のモノマー成分との共重合体を用いることができる。即ち、モノマー成分として上記のモノマーの他に別の構造を有するモノマーを共存させて重合させてもよい。特に、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を有する基を有するモノマーを共存させると電解質の強度及び保液性が向上する場合がある。このようなモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリルアミド、ブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどの化合物が使用できる。

【0037】

アクリル系高分子を使用する場合の、アクリロイル基を有するモノマーの全モノマーに対する存在率は特に限定されないが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上である。上記存在率が高い方が、重合速度が早く、電解質の生産性を高めることができる点で有利である。

架橋性ポリマーは、架橋結合を有する。架橋結合は、高分子間を架橋剤によって架橋反応させることによって製造することができる。また、高分子の原料として、反応点を複数有するモノマー（以下、「多官能モノマー」ということがある）を使用することによって製造することができる。好ましくは後者の方法である。

。

【0038】

後者の方法で架橋性ポリマーを製造する場合、原料として、多官能モノマーの外に、反応点を1つ有するモノマー（以下「単官能モノマー」ということがある）を併用することができる。多官能モノマーと単官能モノマーを併用する場合、多官能モノマーの官能基の当量比は、通常10%以上であり、好ましくは15%以上、更に好ましくは20%以上である。

【0039】

最も好ましい架橋性ポリマーの製造方法としては、アクリロイル基を複数有する多官能モノマーを、必要に応じて、アクリロイル基を1つ有する単官能モノマーと共に重合する方法である。

電解液に含有させるポリマーの含量は、電解質の全重量に対して通常80重量%以下、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下である。ポリマー含量が多すぎると非水電解液の濃度低下によりイオン伝導度が低下してレート特性などの電池特性が低下する傾向がある。一方、ポリマーの割合が少な過ぎる場合は、ゲルの形成が困難となり非水系溶媒の保持性が低下して流動及び液漏れが生じることがあるのみならず、電池の安全性を確保できない可能性もあるので、ポリマーの電解質に対する含有量は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、更に好ましくは2重量%以上、最も好ましくは5重量%以上である。

【0040】

非水系溶媒に対するポリマーの割合は、ポリマーの分子量に応じて適宜選択されるが、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。ポリマーの割合が少な過ぎる場合は、ゲルの形成が困難となり非水電解液の保持性が低下して流動及び液漏れの問題が生じる傾向がある。ポリマーの割合が多過ぎる場合は、粘度が高くなり過ぎて取り扱いが困難となり、また、非水電解液の濃度低下によりイオン伝導度が低下してレート特性等の電池特性が低下する傾向にある。

【0041】

本発明では、電解質にポリマーの原料となるモノマーを含有させた状態で、ス

ペーサ（詳細は後述）の空隙に充填させ、その後前記モノマーを重合させることによって、ポリマーを形成させる方法を用いるのが好ましい。

これらのモノマーを重合する方法としては、例えば、熱、紫外線、電子線などによる手法を挙げることができるが、本発明においては、製造上の容易性から加熱又は紫外線照射によってモノマーを重合させることが好ましい。熱による重合の場合、反応を効果的に進行させるため、含浸させる電解質に熱に反応する重合開始剤をいれておくこともできる。利用できる熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイン酪酸ジメチル等のアゾ系化合物、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物などが使用でき、反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせて用いれば良い。尚、ポリマーを得るためには、モノマーの全官能基のうち、通常30%以上を反応させるが、40%以上を反応させることが好ましく、50%以上を反応させるのがより好ましい。

【0042】

上記電解質は、リチウムイオンによるイオン伝導度の向上のために、正極、負極、及び正極・負極間に配置されることがあるスペーサに含浸させることが好ましい。

スペーサは、通常、正極・負極間の短絡を防止するために用いられる。スペーサは、通常多孔性膜からなる。スペーサとして使用する材料としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類や、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたポリオレフィン類、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド等の樹脂の多孔性膜が挙げられる。電解質に対する化学的安定性の点、印加される電圧に対する安定性の点から、好ましくは、ポリオレフィン又は、フッ素置換されたポリオレフィンであり、具体的には、ポリエチレンやポリプロピレン、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものを挙げることができる。これらの中でも特に好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びポリフッ化ビニリデンであり、最も好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン等

のポリオレフィンである。無論これらの共重合体や混合物を使用することもできる。

【0043】

スペーサの原料として用いられる樹脂の数平均分子量は、通常1万以上、好ましくは10万以上であり、また通常1000万以下、好ましくは300万以下である。分子量が小さすぎると、その機械的強度が不十分となり、電極の短絡が生じやすい傾向にある。また、分子量が大きすぎると、多孔性膜の空隙内への電解質の含浸が困難になりがちであり、電池の生産効率を低下させ、またレート特性等の電池性能も低下させる傾向にある。さらに、分子量が大きすぎると、後述する可塑剤を混合した後延伸する方法等において製膜が困難になることもある。

【0044】

前述したように、通常、スペーサは多孔性膜である。多孔性膜としては、例えば、多孔性延伸膜、不織布などが挙げられるが、本発明においては延伸によって製造される延伸膜であることがより好ましい。多孔性延伸膜は、不織布よりもさらに膜内の抵抗がより均一になるため、局所的なリチウムの析出、すなわち電極間短絡の原因となるデンドライトの析出を抑制することができる。

【0045】

多孔性延伸膜の延伸は、一軸又は二軸延伸のいずれであってもよいが、二軸延伸のものを使用するのが好ましい。二軸延伸とすれば、膜の縦・横の機械的強度バランスがよいため、電池製造上の取り扱いが容易となる。

スペーサの空孔率は通常30%以上、好ましくは35%以上、通常80%以下、好ましくは75%以下、さらに好ましくは72%以下である。空孔率が小さすぎると膜抵抗が大きくなりレート特性が悪化する。特に、高レートで使用した際の容量が低下する。一方、空孔率が大きすぎると、膜の機械的強度が低下する結果、電池要素の形状が変化する際に短絡が生じやすくなる。本発明においては、空孔率の大きいほど架橋性ポリマー使用による電解質の保液性の効果が大きくなるため、高温保存での安全性が高くなる。

【0046】

スペーサに存在する空孔の平均孔径は、通常0.2 μm 以下、好ましくは0.

18 μm 以下、さらに好ましくは0.15 μm 以下であり、通常は0.01 μm 以上、好ましくは0.07 μm 以上である。孔径があまりに大きいと短絡が生じやすくなる一方、孔径があまりに小さいと膜抵抗が大きくなり、レート特性等の電池性能が低下する傾向にある。本発明においては、平均孔径が大きいほど架橋性ポリマー使用による電解質の保液性の効果が大きくなるため、高温保存での安全性が高くなる。

【0047】

スペーサの膜厚は通常5 μm 以上、好ましくは7 μm 以上であり、通常50 μm 以下、好ましくは28 μm 以下、さらに好ましくは25 μm 以下であり、最も好ましくは20 μm 以下である。あまりに膜厚が小さいと、マイルドショート現象による自己放電が生じやすく、あまりに膜厚が大きいとレート特性等の電池特性が不十分になるばかりでなく、体積エネルギー密度が低下する傾向にある。本発明においては、スペーサの膜厚が小さい場合に架橋性ポリマーを使用すると、自己放電が有効に防止される。

【0048】

スペーサは、通常0.3 kV以上、好ましくは0.5 kV以上の耐電圧を有する。ここで、「X kVの耐電圧を有する」とは、スペーサを挟んでX kV以上の電圧を印加した場合、電極間に100 mA以上の電流が流れないことを意味する。耐電圧が低すぎると、電池の充電時に何らかの理由で部分的に抵抗が上昇した場合、その結果温度が異常に上昇することがある。また、自己放電を有効に防止することが困難になる傾向にある。実用的な得やすさから、耐電圧は、通常1000 kV以下、好ましくは100 kV以下、さらに好ましくは10 kV以下である。

【0049】

短絡をより有効に防止するため、スペーサを局部的に加圧した場合のピン刺し貫通強度は、通常200 gf以上、好ましくは230 gf以上、さらに好ましくは300 gf以上とする。ただし、あまりにピン刺し貫通強度が大きいのは実用的ではないので、通常2000 gf以下、好ましくは1500 gf以下、より好ましくは1000 gf以下である。

【0050】

また、スペーサを一定方向に 0.1 kg/cm の力で引っ張ったときに生じる歪みが 1% 以下となるスペーサを使用することが好ましい。その結果、さらに短絡を有効に防止できると共に、電池製造におけるスペーサの搬送工程及び積層工程時にスペーサの位置精度等を保ちやすく、歩留まりを向上させることができる。ただし、あまりに上記歪みが小さいものは実用上得がたいので、通常 0.01% 以上、好ましくは 0.1% 以上である。

【0051】

スペーサの 100°C における熱収縮率は、1 方向に対して、通常 10% 以下であり、好ましくは 9% 以下であり、より好ましくは 7% 以下である。ここで「1 方向に対する熱収縮率」とは、例えば延伸膜においては、延伸方向及びその垂直方向での熱収縮率それぞれをいう。熱収縮率が大きすぎると、電池製造時の加熱や高温環境での保存等によって、電極端部での短絡がより発生しやすくなる。尚、延伸膜として二軸延伸膜を使用する場合、設計・製造上の容易性から、両延伸方向の熱収縮率を近い値とすることが好ましい。この場合、両延伸方向の熱収縮率の差は、通常 7% 以内とするが、5% 以内とするのが好ましく、4.5% 以内とすることが更に好ましい。

【0052】

また、スペーサの表面張力は、通常 40 dyne/cm 以上、好ましくは 46 dyne/cm 以上、特に好ましくは 48 dyne/cm 以上とする。その結果、多孔性膜中の空隙に電解質を十分に含浸させやすくなり、生産性の向上と、レート特性の向上を実現することが可能となる。このような表面張力を有する膜とするために、通常は、スペーサに、コロナ放電処理、プラズマ処理、フッ素ガス処理等の表面改質処理を施すのが好ましい。ただし、あまりに表面張力の大きな膜は得にくいので、表面張力は、通常 60 dyne/cm 以下、好ましくは 58 dyne/cm 以下である。

【0053】

スペーサは、例えば以下のようにして製造することができる。数平均分子量 1 万～1000 万程度、好ましくは 10 万～300 万の樹脂に不均一分散媒として

の可塑剤を混合し、混練した後にシート状に成膜する。さらにこれから溶媒で可塑剤を抽出する工程と所定の倍率で縦横方向いずれかまたは両方に延伸する工程を経ることにより、所望のスペーサを得ることが出来る。

【0054】

本発明のリチウム二次電池の正極は、通常、集電体上に正極材料層が形成されてなる構造であり、前記正極材料層中に、通常、Liを吸蔵・放出し得る正極活物質を含有する。

正極に使用する正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物等各種の無機化合物が挙げられる。ここで遷移金属としてはFe、Co、Ni、Mn等が用いられる。具体的には、MnO、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂等の遷移金属酸化物粉末、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物などのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、TiS₂、FeS、MoS₂などの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。これらの化合物はその特性を向上させるために部分的に元素置換したものであっても良い。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩等の有機化合物を用いることもできる。これらの無機化合物、有機化合物を混合して用いても良い。これら正極の活物質の粒径は、通常1～30μm、好ましくは1～10μmとする。粒径が大きすぎても小さすぎても、レート特性、サイクル特性等の電池特性が低下する傾向にある。

【0055】

本発明においては、正極活物質中に、リチウムニッケル複合酸化物を含有させることが好ましい。リチウムニッケル複合酸化物は単位重量あたりの電流容量が大きく、これを用いた電池は容量を高くすることができる一方で、高温保存中にケースが膨れやすいので、前記硫黄化合物を電池要素に含有させる効果が顕著に発揮される。

【0056】

リチウムニッケル複合酸化物は、少なくともリチウム、及びニッケルを含有する酸化物である。リチウムニッケル複合酸化物としては、例えば、 α -NaCr

O₂構造等の層状構造を有する、LiNiO₂のようなリチウムニッケル複合酸化物が好ましい。具体的な組成としては、例えば、LiNiO₂、Li₂NiO₂、LiNi₂O₄等を挙げることができる。この場合、リチウムニッケル複合酸化物は、Niが占めるサイトの一部をNi以外の元素で置換したものであってもよい。Niサイトの一部を他の元素で置換することによって、結晶構造の安定性を向上させることができ、繰り返し充放電する際のNi元素の一部がLiサイトに移動して発生する容量低下が抑制されるため、サイクル特性も向上する。さらに、Niサイトの一部をNi以外の元素で置換することによって、DSC (Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量測定) の発熱開始温度が高温側にシフトするため、電池の温度が上昇した場合のリチウムニッケル複合酸化物の熱暴走反応も抑制され、結果として高温保存時の安全性の向上につながる。

【0057】

Niが占めるサイトの一部をNi以外の元素で置換する際の、該元素（以下、置換元素と表記する）としては、例えば、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等が挙げられる。無論、Niサイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。好ましくはAl、Cr、Fe、Co、Li、Mg、Ga、Mnが挙げられ、更に好ましくはAl、Coが挙げられる。Ni元素の一部をCo、Alで置換することにより、サイクル特性、安全性の改善効果が大きくなる。

【0058】

置換元素によりNiサイトを置換する場合、その割合は通常Ni元素の2.5モル%以上、好ましくは5モル%以上であり、通常Ni元素の50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。置換割合が少なすぎるとサイクル特性等の改善効果が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

【0059】

尚、上記の組成において、少量の酸素欠損、不定比性を持っていてもよい。また、酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。

本発明においては、リチウムニッケル複合酸化物は、下記一般式（3）で表される、無置換又はNiサイトがCo及びAlで置換される化合物であることが好ましい。

【0060】

【化5】



一般式（3）中、 α は電池内での充放電の状況により変化する数であり、通常、 $0 \leq \alpha \leq 1.1$ 、好ましくは、 $0.3 \leq \alpha \leq 1.1$ の範囲の数である。また、Xは、通常、 $0.5 < X \leq 1$ 、好ましくは、 $0.7 < X \leq 0.9$ の範囲の数である。Yは、通常、 $0 \leq Y < 0.5$ 、好ましくは、 $0.1 \leq Y < 0.3$ の範囲の数である。Yをこの範囲以上とすると容量が低下する一方、この範囲以下とすると効果が不十分となる。Zは、通常、 $0 \leq Z < 0.1$ 、好ましくは、 $0 \leq Z < 0.05$ の範囲の数である。この範囲以上とすると容量が低下する一方、この範囲以下とすると効果が不十分となる。尚、上記のX、Y、Zは、 $0.9 \leq X + Y + Z \leq 1.1$ の関係を満たすが、通常1.0である。前記一般式（3）で表される組成は、Niサイトの一部をCoで置換することにより、前記した通り、サイクル特性、及び安全性の改善効果が大きくなるが、さらにNiサイトの一部をAlで置換することにより更なるサイクル特性、及び安全性の向上が達成される。

【0061】

本発明で用いるリチウムニッケル複合酸化物の比表面積は、通常 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下、容量の低下を招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定はBET法に従う。

【0062】

本願発明で用いるリチウムニッケル複合酸化物の平均2次粒径は、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100 \mu\text{m}$

以下、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。平均2次粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があります、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

【0063】

正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物を単独で用いても良いが、他のリチウム遷移金属複合酸化物と併用しても良い。このようなリチウム遷移金属複合酸化物として、リチウムコバルト複合酸化物を挙げることができる。リチウムコバルト複合酸化物は、少なくともリチウム、及びコバルトを含有する酸化物である。リチウムコバルト複合酸化物は、放電曲線が平坦であるためレート特性に優れる有用な正極材料である。リチウムコバルト複合酸化物としては、例えば、層状構造を有する LiCoO_2 等を挙げることができる。また、リチウムコバルト複合酸化物は、 Co が占めるサイトの一部を Co 以外の元素で置換したものであってもよい。 Co サイトを他元素で置換することにより、電池のサイクル特性・レート特性が向上する場合がある。 Co が占めるサイトの一部を Co 以外の元素で置換する際の、置換元素としては、 Al 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Li 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg 、 Ga 、 Zr 、 Sn 、 Sb 、 Ge 等が挙げられ、好ましくは Al 、 Cr 、 Fe 、 Li 、 Ni 、 Mg 、 Ga 、 Zr 、 Sn 、 Sb 、 Ge 更に好ましくは Al 、 Mg 、 Zr 、 Sn である。なお、 Co サイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。

【0064】

置換元素により Co サイトを置換する場合、その割合は通常 Co 元素の0.03モル%以上、好ましくは0.05モル%以上であり、通常 Co 元素の30モル%以下、好ましくは20モル%以下である。置換割合が少なすぎると結晶構造の安定性向上が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

【0065】

リチウムコバルト複合酸化物は、通常、充電前の基本的な組成として LiCoO_2 で表されるが、前記したように Co サイトの一部を他の元素で置換してもよ

い。また、上記組成式において、少量の酸素欠損、不定性があっても良く、酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。さらには、上記組成式において、リチウム量を過剰又は不足にしたりすることができる。

【0066】

リチウムコバルト複合酸化物の比表面積は、通常 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下、容量の低下を招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定は BET 法に従う。

【0067】

リチウムコバルト複合酸化物の平均二次粒径は、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。平均二次粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があり、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

【0068】

本発明のリチウム二次電池に使用される負極は、通常、集電体の上に負極材料層を形成してなり、前記負極材料層中に、Li を吸蔵・放出し得る負極活物質を通常含有する。

負極活物質としては、炭素系活物質を挙げることができる。炭素系活物質としては、例えば、黒鉛及び、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、あるいはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、及び結晶セルロース等の炭化物等並びにこれらを一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等を用いることができる。また、これら炭素系活物質は、金属やその塩、酸化物との混合体、被覆体の形であっても利用でき

る。上記炭素系活物質の他、負極活物質としては、けい素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケルなどの酸化物、あるいは硫酸塩さらには金属リチウムやLi-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cdなどのリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、けい素、錫などの金属なども使用できる。これら負極活物質の粒径は、通常1～50 μm 、好ましくは5～30 μm である。あまりに大きすぎても小さすぎても初期効率、レート特性、サイクル特性等の電池特性が低下する傾向にある。無論、上記した中から選ばれる2種以上の負極活物質を併用してもよい。

【0069】

正極材料層及び負極材料層には、上記の正極活物質、負極活物質の他にバインダーを含有しても良い。活物質100重量部に対するバインダーの場合は、通常0.01重量部以上、好ましくは0.1重量部以上、更に好ましくは1重量部以上、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下、更に好ましくは15重量部以下である。バインダーの量が少なすぎると強固な正極が形成させにくい。バインダーの量が多すぎると、エネルギー密度やサイクル特性が低下する場合がある。

【0070】

バインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー；ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど各種の樹脂が使用できる。また、上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共

重合体などであっても使用できる。また、シリケートやガラスのような無機化合物を使用することもできる。本発明においては、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂を使用することが好ましい。

【0071】

バインダーの重量平均分子量は、通常1000以上、好ましくは10000以上、さらに好ましくは20000以上であり、通常5000000以下、好ましくは1000000以下、さらに好ましくは300000以下である。低すぎると塗膜の強度が低下し好ましくない。高すぎると粘度が高くなり活物質層の形成が困難になる。

【0072】

また正極材料層及び負極材料層には、必要に応じて導電材料、補強材など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有しても良い。導電材料としては、上記活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属ファイバー、箔などが挙げられる。補強材としては各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどを使用できる。

【0073】

正極及び負極に使用される集電体の材料としては、通常、アルミニウム、銅、ニッケル、錫、ステンレス鋼等の金属、これら金属の合金等を用いることができる。この場合、正極の集電体としては、通常アルミニウムが用いられ、負極の集電体としては、通常銅が用いられる。集電体の形状は特に制限されず、例えば、板状やメッシュ状の形状を挙げることができる。集電体の厚みは通常1～50 μ m、好ましくは1～30 μ mである。薄すぎると機械的強度が弱くなるが、厚すぎると電池が大きくなり、電池の中で占めるスペースが大きくなってしまい、電池のエネルギー密度が小さくなる。

【0074】

正極及び負極の厚さは、それぞれ通常1 μ m以上、好ましくは10 μ m以上であり、通常は500 μ m以下、好ましくは200 μ m以下である。あまりに厚く

でも薄くても容量やレート特性等の電池性能が低下する傾向にある。

正極及び負極の製造方法には、特に制限はなく、例えば、活物質及び必要に応じて用いられるバインダーや導電材等を溶媒に含有させたスラリーを集電体に塗布し、乾燥することにより製造することができる。また、例えば、溶媒を用いずに、活物質及び必要に応じて用いられるバインダーや導電材等を混練後、集電体に圧着することにより製造することもできる。

【0075】

本発明のリチウム二次電池は、電池要素をケースに収納してなる。電池要素は、通常、活物質を主成分とする正極及び負極と、電解質とから構成される単位電池要素を基本として形成され、該単位電池要素を長尺に形成してこれを巻き回したり、平板状に形成した該単位電池要素を複数積層したりすることにより形成される。つまり、電池要素の形態としては、例えば、平板状の単位電池要素を複数枚積層した平板積層型、長尺に形成した単位電池要素を平板状となるように巻回した平板状巻回型、さらには、長尺に形成した単位電池要素を円筒状に巻回した円筒巻回型を挙げることができる。本発明においては、生産性及び小型化が可能である点から、電池要素の形態は、平板状巻回型又は平板積層型であることが好ましい。平板状巻回型や平板状積層型の電池要素の場合、これを収納するケースも平板状となるが、このような平板状ケースは、高温時にその厚さ方向に特に膨れやすいので、前記硫黄化合物を使用する効果が特に大きい。

【0076】

電池要素が平板状巻回型の形態を採る場合、単位電池要素の巻回数は、通常 2 以上、好ましくは 3 以上、更に好ましくは 4 以上であり、通常 20 以下、好ましくは 15 以下、更に好ましくは 10 以下である。巻回数が少ないと、電池の全体としての容量が少なくなる一方、巻回数が多すぎると、電池の小型化という面からは不利になる。

【0077】

電池要素が平板積層型の形態を採る場合、単位電池要素の積層数は、通常 5 層以上、好ましくは 8 層以上、更に好ましくは 10 層以上であり、通常 50 層以下、好ましくは 30 層以下、更に好ましくは 25 層以下である。積層数が少ないと

、電池の全体としての容量が少なくなる一方、積層数が多すぎると、電池の小型化という面からは不利になる。

【 0 0 7 8 】

本発明においては、電池の軽量化、及び単位重量あたりのエネルギー効率の向上を図る観点から、電池収納体の重量に占める形状可変性ケースの重量は、なるべく小さくすることが好ましい。具体的には、電池収納体の重量に対する前記ケースの重量が、10%以下であることが好ましく、8%以下であることが特に好ましく、6%以下とすることが最も好ましい。ここで、「電池収納体の重量」とは、電池要素が前記ケースに封入された状態における全重量をいい、前記ケース外部に設けられる安全性確保のための保護回路等は含まれない。但し、必要に応じて前記ケースの内部に収納される電極取り出し用のリード（この場合、リードの一部は前記ケース外部に取り出されることとなる）や絶縁性確保のための樹脂板等は、「電池収納体の重量」に含まれるものとする。

【 0 0 7 9 】

尚、電池の装着等の利便を図るため、形状可変性ケースに電池を封入し好ましい形状に成形後、必要に応じてこれら複数のケースをさらに剛性を持つ外装ケースに収納することも可能である。

本発明のリチウム二次電池で電池要素を収納する形状可変性ケースの形態は特に限定されないが、小型化が可能となる点から可撓性のあるケースが好ましい。可撓性のあるケースとは柔軟性、屈曲性等を有する形状可変性ケースを意味し、その具体例としては、ビニール袋の様な高分子フィルムからなる袋、高分子フィルムからなる真空包装用袋もしくは真空パック、金属箔と高分子フィルムとのラミネート素材からなる真空包装用袋もしくは真空パック、プラスチックで形成された缶、プラスチックの板で挟んで周囲を溶着、接着、はめ込み等で固定したケース等が挙げられる。これらの中では、気密性、形状可変性の点で高分子フィルムからなる真空包装用袋もしくは真空パック、または金属箔と樹脂（高分子フィルム）とのラミネート素材からなる真空包装用袋もしくは真空パックが好ましい。

【 0 0 8 0 】

材質としては、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、ゴム、薄い金属板、ガスバリア層と樹脂層とを有するラミネートフィルム等が挙げられる。形状可変性ケースの材質として、特に好ましいのは、金属（例えばアルミ）や金属酸化物からなるガスバリア層の両面に樹脂層を設けてなるラミネートフィルムである。ラミネートフィルムを電池要素を収納するためのケースとして用いれば、電気機器の軽量化・小型化が達成される。その一方で、ケースとして金属缶を用いる場合と比較して、ラミネートフィルムは剛性等の機械的強度が劣る結果、高温保存時にケースが膨れ、リチウム二次電池が破裂等の危険な状態にさらされることになる。従って、可撓性のあるラミネートフィルムを、電池要素を収納するケースとするような電池においては、高温保存時のケースの膨れを極力抑制する必要があるが、本発明においては、分子内に硫黄と酸素との二重結合を1つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有させるので、ラミネートフィルムをケースとして用いた場合でも、リチウム二次電池に高度の安全性が付与できる。

【0081】

尚、電池要素は、上記ケース中に減圧状態で封入されるのが、装置の小型化及び電池要素の接触の面から好ましい。この場合、大気圧との差分が電池要素を押さえ付ける力となる。

特に好ましいのは、形状可変性ケースとして金属層の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなるケースを使用して、この中に、電池要素を減圧状態で密封して収納することである。

【0082】

本発明のリチウム二次電池が電源として使用される電気機器としては、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメ

ーカー、補聴器、肩もみ機など)等を挙げることができる。

【0083】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更し実施することができる。なお組成中の部は、重量部を示す。

A. 硫黄化合物の種類及び添加有無の影響

[実施例1]

まず、下記のようにして、正極、負極、及び電解質形成用の塗料を製造した。

[正極の製造]

以下の組成で、正極塗料を調製した。

【0084】

【表1】

正極塗料の組成

・リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2)	27部
・ $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	63部
・アセチレンブラック	5部
・ポリフッ化ビニリデン	5部
・N-メチル-2-ピロリドン	80部

上記の原料をプラネタリーミキサータイプの混練機により2時間混練し正極塗料とした。次に上記の正極塗料を $15\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム集電体基材上に、エクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜を作成した。ついで、ロールプレス(カレンダー)をもちいて圧密することによって電極シートを作製した。この後、電極シートから電極を切り出し、正極とした。正極活物質の重量は $10\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

[負極の製造]

以下の組成で、負極塗料を調整した。

【0085】

【表 2】

負極塗料の組成

・ グラファイト（粒径 $15\ \mu\text{m}$ ）	90 部
・ ポリフッ化ビニリデン	10 部
・ N-メチル-2-ピロリドン	100 部

上記の原料を、プラネタリーミキサータイプの混練機により 2 時間混練し負極塗料とした。次に上記の負極塗料を $20\ \mu\text{m}$ 厚の銅集電体基材上にエクストルージョン型のダイコーティングによって塗布、乾燥し、活物質がバインダーによって集電体上に結着された多孔質膜を作成した。ついで、ロールプレス（カレンダー）を用い圧密することによって電極シートを作製した。この後、電極シートから電極を切り出し、負極とした。

〔正極・負極材料層の比〕

上記の正極・負極の製造例においては、（正極の充電容量）／（負極の充電容量）＝0.93 となるように、正極材料層及び負極材料層の膜厚を調整した。ここで、負極の充電容量は、対極 Li を用い $1.5\ \text{V} \sim 3\ \text{mV}$ まで充電したときの負極単位重量あたりの容量（ mAh/g ）を基準とした。

〔電解質形成用の塗料の製造〕

下記組成を混合・攪拌して、溶解し、電解質層形成用の塗料を製造した。

【0086】

【表 3】

電解質形成用塗料の組成

・ 電解液	925 部
1 M 濃度の LiPF_6 を含有するエチレンカーボネート、 プロピレンカーボネートの混合液（体積比率；エチレンカーボネート：プロピレンカーボネート＝1：1）	
・ テトラエチレングルコールジアクリレート	44 部
・ ポリエチレンオキシドトリアクリレート	22 部
・ ジメチルスルホキシド	9.3 部※
・ 重合開始剤	2 部

・ 添加剤（無水コハク酸）

9 部

※…ジメチルスルホキシドは電解液に対して 1. 0 部の割合で含有させた

。

【0087】

上記のようにして準備した正極、負極に電解質形成用の塗料を塗布し、別途電解質層形成用の塗料に浸した高分子多孔質フィルム（スパーサ）を用意し、このフィルムを正極と負極との間に挟んだ後、90℃で10分加熱することにより、電解質形成用の塗料中のテトラエチレングルコールジアクリレート及びポリエチレンオキシドトリアクリレートを重合させた。これによって、活物質とバインダーを含み集電体上に形成された正極、負極を有し、該正極と負極との間に非流動化された電解質を有する平板状の単位電池要素を製造した。

【0088】

上記の単位電池要素の正極集電体、負極集電体の端子部に電流を取り出すリード線を接続した。こうして得られた電池要素を、0.34 mA/cm²で電池電圧 4.2 V まで充電した。その後、前記電池要素をアルミニウム膜の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムを対向成形した袋状ケースに収容して、ラミネートフィルムを真空シールで封入して、平板状のリチウム二次電池 A を作製した。

。

[実施例 2]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをテトラメチレンスルホキシドに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 B を作製した。

[実施例 3]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをジメチルサルファイトに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 C を作製した。

[実施例 4]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをエチレンサルファイトに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電

池Dを作製した。

[実施例 5]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをジメチルスルホンに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 E を作製した。

[実施例 6]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをスルホランに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 F を作製した。

[実施例 7]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをメタンスルホン酸メチルに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 G を作製した。

[実施例 8]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドを 1, 3-プロパンスルトンに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 H を作製した。

[実施例 9]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドを硫酸ジエチルに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 I を作製した。

[実施例 10]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをエチレングリコール硫酸エステルに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 J を作製した。

[比較例 1]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドを添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 α を作製した。

[比較例 2]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをジフェニルスルフィドに変えた以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 β を作製した。

[比較例 3]

実施例 1 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホキシドをジフェニルスルフィドに変えて、かつ添加量を 4.7 部としたこと以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池 γ を作製した。

B. 硫黄化合物の添加量の検討

[実施例 1 1]

実施例 5 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホンの添加量を 4.7 部に変えた以外は実施例 5 と同様にして、リチウム二次電池 K を作製した。

[実施例 1 2]

実施例 5 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホンの添加量を 4.7 部に変えた以外は実施例 5 と同様にして、リチウム二次電池 L を作製した。

[実施例 1 3]

実施例 5 において、電解質形成用塗料の組成において、ジメチルスルホンの添加量を 9.4 部に変えた以外は実施例 5 と同様にして、リチウム二次電池 M を作製した。

[高温保存におけるリチウム二次電池の膨れ試験]

高温保存におけるリチウム二次電池の膨れ試験は、リチウム二次電池 A ~ M、及びリチウム二次電池 $\alpha \sim \gamma$ をそれぞれ 90℃・4 時間保存した後、ラミネートフィルムのふくれ具合を目視で、「無し」、「小」、「中」、「大」の 4 段階に評価した。リチウム二次電池 A ~ J 及び電池 $\alpha \sim \gamma$ の結果 (A. 硫黄化合物の種類及び添加有無の影響) を表 1 に示す。また、リチウム二次電池 E 及び K ~ M の結果 (B. 硫黄化合物の添加量の検討) を表 2 に示す。

[電池の初期容量の測定]

リチウム二次電池 A～M、及びリチウム二次電池 $\alpha \sim \gamma$ の初期容量は、電池電圧 4.2 V まで充電された試料を 0.34 mA/cm² で電池電圧 3.0 V まで放電し、そのときの放電容量を、実施例 1 の値を 100 としたときの相対値で表した。リチウム二次電池 A～J 及び電池 $\alpha \sim \gamma$ の結果 (A. 硫黄化合物の種類及び添加有無の影響) を表—1 に示す。また、リチウム二次電池 E 及び K～M の結果 (B. 硫黄化合物の添加量の検討) を表—2 に示す。

【0089】

【表 4】

[表—1]

	電池	添加した硫黄化合物	添加量 (電解液 に対する 添加量)	高温保存 時のリチ ウム二次 電池の膨 れ	初期電池 容量 (相 対 値)
実施例 1	A	ジメチルスルホキシド	1.0 部	中	100
実施例 2	B	テトラメチレンスルホキシド	1.0 部	中	101
実施例 3	C	ジメチルサルファイト	1.0 部	小	101
実施例 4	D	エチレンサルファイト	1.0 部	中	101
実施例 5	E	ジメチルスルホン	1.0 部	小	102
実施例 6	F	スルホラン	1.0 部	小	101
実施例 7	G	メタンスルホン酸メチル	1.0 部	小	102
実施例 8	H	1,3-プロパンスルトリオン	1.0 部	中	101
実施例 9	I	硫酸ジエチル	1.0 部	中	100
実施例 10	J	エチレングリコール硫酸エステル	1.0 部	無し	101
比較例 1	α	無し	—	大	100
比較例 2	β	ジフェニルスルフィド	1.0 部	大	101
比較例 3	γ	ジフェニルスルフィド	5.0 部	大	100

【0090】

【表 5】

[表—2]

	電池	添加した硫黄化合物	添加量 (電解液に 対する 添加量)	高温保存 時のリチ ウム二 次電池 の膨 れ	初期電池 容量 (相 対値)
実施例 11	K	ジメチルスルホン	0.5 部	中	100
実施例 5	E	ジメチルスルホン	1.0 部	小	102
実施例 12	L	ジメチルスルホン	5.0 部	無し	101
実施例 13	M	ジメチルスルホン	10.0 部	無し	100

【0 0 9 1】

表一 1 より下記のことがわかる。まず、実施例 1 ～ 1 0 と比較例 1 との結果から、電解液に硫黄化合物を含有しない場合は高温保存時のリチウム二次電池の膨れが「大」となる一方で、電解液中に、硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物を含有させることにより、高温保存時のリチウム二次電池の膨れを「中」、「小」、「無し」に抑えることができる。第二に、比較例 2、3 の結果から、分子内に硫黄を含有しても、硫黄と酸素との二重結合を形成していないような化合物は、高温保存時のリチウム二次電池の膨れを抑制することができない。第三に、実施例 1 及び実施例 5 の結果と、実施例 2 及び実施例 6 の結果とをそれぞれ比較すると、分子内の硫黄と酸素との二重結合の数を 1 つから 2 つにすることによって、高温保存時のリチウム二次電池の膨れをさらに低減させることができる。第四に、実施例 1 及び実施例 3 の結果と、実施例 6 及び実施例 1 0 の結果とをそれぞれ比較すると、硫黄と酸素と二重結合を形成している硫黄にさらに酸素を結合させることにより、高温保存時のリチウム二次電池の膨れをさらに低減させることができる。第五に、実施例 1 ～ 1 0 と比較例 1 ～ 3 との初期の電池容量の測定結果から、硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物をリチウム二次電池に含有させても、リチウム二次電池としての基本特性が悪化しないこともわかる。

【0 0 9 2】

表一 2 の結果より、分子内に硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物を、電解液に対して 5. 0 部以上含有させれば、リチウム二次電池の高温保存時の膨れを完全に抑制することができることがわかる。また、初期の電池容量の測定結果から、少なくとも添加量 1 0 重量部までならば、添加量を増加させてもリチウム二次電池の基本特性が悪化しないこともわかる。

【0 0 9 3】**【発明の効果】**

本発明によれば、硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有させることにより、初期容量、レート特性、サイクル特性を損なうことなく安全性、保存特性に優れるリチウム二次電池を得ることができる。特に、

電池要素を収納するケースが形状可変性ケースである場合に問題となるリチウム二次電池の高温保存時におけるケースの膨れを防止し、高温保存時の安全性に優れ、初期電池容量に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池要素を収納するケースが形状可変性ケースであるときに特に問題となる、高温保存時のリチウム二次電池の膨れを抑制し、安全かつ高性能なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極、及び電解質を有する電池要素と、前記電池要素を収納する形状可変性ケースとを有するリチウム二次電池において、硫黄と酸素との二重結合を 1 つ以上有する硫黄化合物を電池要素に含有させる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 1 7 1 8 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社